

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-200723

(P2002-200723A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002. 7. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	3 E 0 8 6
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 2 1 0
C 0 8 G 63/688		C 0 8 G 63/688	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-315436(P2001-315436)	(71) 出願人	596099734 ミツビシ ポリエステル フィルム ジー エムビーエイチ ドイツ連邦共和国、ヴィースバーデン、D -65203、ラインガウストラッセ190-198
(22) 出願日	平成13年10月12日 (2001. 10. 12)	(72) 発明者	ヘルベルト・バイフェル ドイツ連邦共和国、ディー-55126 マイ ンツ、トイリングルストラッセ、26
(31) 優先権主張番号	1 0 0 5 1 0 8 3. 3	(72) 発明者	ステファン・バルトウッシュ ドイツ連邦共和国、ディー-65199 ヴィ ースバーデン、ドエルガッセ、17
(32) 優先日	平成12年10月14日 (2000. 10. 14)	(74) 代理人	100097928 弁理士 岡田 数彦
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性に優れ、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の60重量%まで混入可能な二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステルから成るベース層(B)と、主としてエチレングリコール単位およびテレフタル酸単位から成る熱可塑性ポリエステルを70%以上含有する少なくとも1層の艶消し外層(A)とから成る二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムであって、外層(A)は粒子を含有し、当該粒子は、(a)粒子のメジアン粒径 d_{50} が2~5 μ mで、(b)SPAN 98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下、および(c)外層(A)を基準とした粒子含有量が1.0~10重量%の条件を満たすことを特徴とするフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステルから成るベース層(B)と、主としてエチレングリコール単位およびテレフタル酸単位から成る熱可塑性ポリエステルの70%以上含有する少なくとも1層の艶消し外層(A)とから成る二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムであって、艶消し外層(A)は粒子を含有し、当該粒子は、

(a) 粒子のメジアン粒径 d_{50} が2~5 μm で、(b) SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下、および(c) 艶消し外層(A)を基準とした粒子含有量が1.0~10重量%の条件を満たすことを特徴とする二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルム。

【請求項2】 メジアン粒径 d_{50} が2.1~4.9 μm である請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【請求項3】 SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.8以下である請求項1又は2に記載のポリエステルフィルム。

【請求項4】 艶消し外層(A)の厚さが0.1~5 μm である請求項1~3の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項5】 艶消し外層(A)が、前記熱可塑性ポリエステル以外の成分Iを含有し、当該成分Iが、e) イソフタル酸単位65~95モル%、f) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の式(n は1~11の整数)で表される少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸単位0~30モル%、g) 芳香族ジカルボン酸の芳香族部分にスルホン酸アルカリ金属塩基を有するスルホモノマー単位5~15モル%、及びh) ポリエステルを形成するために必要な化学量論量の炭素数2から11の共重合可能な脂肪族または脂環式グリコール単位(ただしe、f、gのモル比の合計は100%)の4種のモノマー単位を有する共重合体である請求項1~4の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項6】 艶消し外層(A)が成分Iを30重量%以下含有する請求項5に記載のポリエステルフィルム。

【請求項7】 艶消し外層(A)の表面粗度 R_a が150~1000nmで艶消し外層(A)の表面ガス流量時間が0~50秒である請求項1~6の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項8】 ポリエステルフィルムの総厚さが3~80 μm で、ベース層(B)の厚さが総厚さの5~97%を占める請求項1~7の何れかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項9】 請求項1~8に記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムの製造方法であって、当該製造方法は1) ベース層(B)および艶消し外層(A)用の溶融ポリエステルの共押出しダイに供給し、b) 冷却ロール上に共押出しして積層アモルファスシートを得、c) 得られた積層アモルファスシートを二軸延伸および熱固定することから成り、当該二軸延伸工程が、長

手方向の延伸温度が80~130℃、横方向の延伸温度が90~150℃、長手方向の延伸比が2.5:1~6:1、横方向の延伸比が3.0:1~5.0:1で行われることを特徴とする二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項10】 ポリエステルフィルムの面配向度 Δp が0.170未満である請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 製造工程で生じるフィルム端部等の再生原料をフィルムの総重量の20~60%配合して押出しに供する請求項9又は10に記載の製造方法。

【請求項12】 請求項1~8の何れかに記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムから成る可撓性包装材料。

【請求項13】 請求項1~8の何れかに記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムから成るラベル。

【請求項14】 請求項1~8の何れかに記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムから成る積層ボスター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムに関する。詳しくは、本発明は、良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性にすぐれ、高速機械でも製造可能であり、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の60重量%まで配合可能な二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 包装業界に於て、一般的に、二軸延伸ポリプロピレンまたはポリエステルフィルムのような透明かつ高いグロス値を有する熱可塑性フィルムが要求されている。その一方で、近年、透明かつグロス値が高くないフィルムの要求が高まっている。この種のフィルムとしては、少なくとも一つの表面層を有し、外観が艶消し性であることが要求される。このようなフィルムを包装材料として使用することにより、商品の魅力を高め、購買意欲を高める効果がある。

【0003】 欧州特許第346647号公開公報には、0.5~50%の濃度で充填剤を含有する外層を少なくとも一つ有する二軸延伸ポリエステルフィルムであって、この充填剤の粒径と外層の厚さが特定の比を有するフィルムを教示している。更に、この外層はラマンスペクトルによって決定される特別な結晶化度を有する。外層Aの表面形状から、このフィルムは磁気記録テープに好適である。この公報にはグロスに関する記載が無く、実施例1のフィルムでは艶消し表面となっておらず、望まれるグロス値になっていない。

【0004】 欧州特許第0053498号公開公報には、透明なベース層と少なくとも1層の艶消し外層から成る二軸延伸ポリエステルフィルムを記載している。艶

消し外層はエチレンテレフタレートと共重成分1~20モル%とから成る。共重成分を以下の表に示す。

【0005】

【表1】 $H(-OCH_2CH_2-)_{n-1}OH$ または
 $H(-OCH_2CH_2-)_{n-1}O-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O-)_{n-1}H$ または
 $H(-OCH_2CH_2-)_{n-1}O-C_6H_4-X-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O-)_{n-1}H$
 ただしnは2~140の整数、Xは $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 又は $-SO_2-$

【0006】さらに艶消し外層は、外層の重量を基準として3~40重量%のメジアン粒径0.3~20 μm を有する不活性粒子を含有する。フィルムの艶消し性は良好で(グロスが15未満)、透明性も特別な用途に限っては許容できる範囲である(光線透過率が60%を超える)。しかしながら、このフィルムにおいて、ABA型の構造を有する場合、印刷性に劣り、AB型の構造を有する場合、高速機械による製造が困難である。フィルムの製造が非効率であり、ヘーズレベルが高いため、多種の用途への応用が困難である。

【0007】さらに、艶消し性を有するフィルムとして二軸延伸乳白色ポリエステルフィルムも知られている。ドイツ特許第DE-A-2353347号公開公報には1層以上から成る乳白色のポリエステルフイルムが記載されている。このフィルムは、直鎖状のポリエステルの粒子と3~27重量%のエチレン又はプロピレンホモポリマー又はコポリマーを混合し、フィルムとして押出し、二軸延伸し、熱固定することにより得られる。しかしながら、このフィルムは、製造工程において生じる再生原料(主としてポリエステルとエチレン又はプロピレンコポリマーから成る)を再利用した場合、フィルムが黄変するという欠点を有する。従って、このフィルムの製造は経済的ではなく、再生原料の利用価値もない。また、ポリエステル中のコポリマーの含有量を増やすと白色度が増加し、白色不透明フィルムとなり、乳白色性が失われる。

【0008】米国特許第3154461号公報には、熱可塑性樹脂(例えばポリエチレンテレフタレート又はポリプロピレン)から成る二軸延伸艶消しフィルム及びその製造方法について記載している。フィルム中には粒径が0.3~20 μm の炭酸カルシウムや二酸化ケイ素等の粒子を1~25重量%含有している。しかしながら、この方法で製造したフィルムのヘーズは非常に高いため広範な用途への応用は困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性にすぐれ、高速機械でも製造可能であり、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の60重量%まで混入可能な二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特別な粒子系を艶消し層に配合した積層ポリエステルフィルムにより上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の第1の要旨は、熱可塑性ポリエステルから成るベース層(B)と、主としてエチレングリコール単位およびテレフタル酸単位から成る熱可塑性ポリエステルの70%以上含有する少なくとも1層の艶消し外層(A)とから成る二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムであって、艶消し外層(A)は粒子を含有し、当該粒子は、(a)粒子のメジアン粒径 d_{50} が2~5 μm で、(b)SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下、および(c)艶消し外層(A)を基準とした粒子含有量が1.0~10重量%の条件を満たすことを特徴とする二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムに存する。

【0012】本発明の第2の要旨は、第1の要旨に記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムの製造方法であって、当該製造方法は1)ベース層(B)および艶消し外層(A)用の溶融ポリエステルの共押出しダイに供給し、b)冷却ロール上に共押出しして積層アモルファスシートを得、c)得られた積層アモルファスシートを二軸延伸および熱固定することから成り、当該二軸延伸工程が、長手方向の延伸温度が80~130℃、横方向の延伸温度が90~150℃、長手方向の延伸比が2.5:1~6:1、横方向の延伸比が3.0:1~5.0:1で行われることを特徴とする二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムの製造方法に存する。

【0013】本発明の第3の要旨は、第1の要旨に記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムから成る可撓性包装材に存する。

【0014】本発明の第4の要旨は、第1の要旨に記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムから成るラベルに存する。

【0015】本発明の第5の要旨は、第1の要旨に記載の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムから成る積層ポスターに存する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明のフィルムは、熱可塑性ポリエステルから成るベース層(B)と、少なくとも1層の艶消し外層(A)とから成る。

【0017】ベース層を構成する熱可塑性ポリエステルとしては、具体的には、エチレングリコールとテレフタル酸から製造されるポリエチレンテレフタレート(PET)、エチレングリコールとナフタレン-2,6-ジカルボン酸から製造されるポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)、1,4-ビスヒドロキシメチルシク

ロヘキサンとテレフタル酸から製造されるポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PCDT)、エチレングリコールとナフタレン-2,6-ジカルボン酸とビフェニル-4,4'-ジカルボン酸から製造されるポリ(エチレン2,6-ナフタレートビベンゾエート)(PENBB)が好ましい。特にエチレングリコールとテレフタル酸から成る単位またはエチレングリコールとナフタレン-2,6-ジカルボン酸から成る単位が90%以上、好ましくは95%以上のポリエステルが好ましい。

【0018】上記のモノマー以外の残余のモノマー単位は、他のジオールおよび/またはジカルボン酸から誘導されたモノマーである。

【0019】共重合ジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ の式で示される脂肪族グリコール(n は3~6の整数を表す、具体的には、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジジオールが挙げられる)、炭素数6までの分岐型脂肪族グリコール、 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ で示される芳香族ジオール(式中 X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を表す)、式: $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ で表されるビスフェノールが好ましい。

【0020】共重合ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

【0021】脂肪族ジカルボン酸の好ましい例としては、ベンゼンジカルボン酸、ナフタレン-1,4-又は-1,6-ジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸などのビフェニル-x, x'-ジカルボン酸、ジフェニルアセチレン-4,4'-ジカルボン酸などのジフェニルアセチレン-x, x'-ジカルボン酸、スチルベン-x, x'-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0022】脂環式ジカルボン酸の好ましい例としては、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸などのシクロヘキサジカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸の好ましい例としては、 C_3-C_{19} のアルカンジカルボン酸が挙げられ、当該アルカンは直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0023】上記のポリエステルは、エステル交換反応により製造される。その出発原料は、ジカルボン酸エステルとジオール及び亜鉛塩、カルシウム塩、リチウム塩、マグネシウム、マンガン塩などの公知のエステル交換反応用触媒である。生成した中間体は、更に、三酸化アンチモンやチタニウム塩などの重縮合触媒の存在下で重縮合に供される。また、ポリエステルの製造は、出発原料のジカルボン酸とジオールに重縮合触媒を存在させて直接または連続的にエステル化反応を行う方法であつ

てもよい。

【0024】ベース層は、安定剤や耐ブロッキング剤などの公知の添加剤を含有してもよい。添加剤はポリマー又はポリマーの混合物が溶融する前に添加する。安定剤としては、リン系化合物リン酸塩やリン酸エステル等が例示される。

【0025】耐ブロッキング剤(粒子も含まれる)としては、無機および/または有機粒子が好ましく、具体的には、炭酸カルシウム、非晶シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、アルミナ、 LiF 、ジカルボン酸のカルシウム、バリウム、亜鉛またはマンガン塩、カーボンブラック、二酸化チタン、カオリン、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリレート粒子などが例示される。

【0026】艶消し外層(A)を構成するポリマーとしては、原則的にベース層を構成するポリマーとして例示した上記ポリマーを何れも使用することが出来る。さらに上記以外の添加物を含有してもよい。外層は好ましくは、エチレン-2,6-ナフタレート単位およびエチレンテレフタレート単位から成るホモポリマー、コポリマー又はそれらの混合物から成ることが好ましい。この場合、10重量%以下の範囲でエチレンイソフタレート単位等の他の成分から成っていてもよい。

【0027】本発明の目的とする艶消し効果を得るために特別な粒子系を艶消し外層A中に含有させる。艶消し外層(A)を基準とした粒子含有量は、目的とする光学特性にも因るが、1.0~10.0重量%、好ましくは1.1~7.5重量%、特に好ましくは1.2~5.0重量%である。

【0028】粒子の種類としては、無機および/または有機粒子が好ましく、具体的には、炭酸カルシウム、非晶シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、アルミナ、 LiF 、ジカルボン酸のカルシウム、バリウム、亜鉛またはマンガン塩、カーボンブラック、二酸化チタン、カオリン、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリレート粒子などが例示される。

【0029】添加剤として、2種以上の異なる粒子を含有させてもよく、また、同じ種類で且つ粒径が異なる粒子の混合物を添加してもよい。重縮合中のグリコール分散系または押し出し中マスターバッチを介して個々の層に添加する粒子を通常量添加する。上記の粒子の中でも、ポリマーマトリックス中に良好に分散することからコロイダル状態または鎖状のシリカ(SiO_2)が好ましい。

【0030】本発明において、フィルムの優れた艶消し性(非常に低いグロス)を達成するため、艶消し外層A中に含有させる粒子のメジアン粒径 d_{50} が2~5 μm である必要がある。粒子のメジアン粒径 d_{50} は、好ましく

は2.1~4.9 μ m、特に好ましくは2.2~4.8 μ mである。

【0031】本発明において、フィルムの優れた艶消し性（非常に低いグロス）を達成するため、艶消し外層A中に含有させる粒子は、SPAN98法で表される粒子の粒径分布が1.9以下である必要がある。SPAN98法で表される粒子の粒径分布は、好ましくは1.8以下、特に好ましくは1.7以下である。

【0032】粒子のメジアン粒径 d_{50} 及び／又はPAN98法で表される粒子の粒径分布がこの範囲外の場合、
10 艶消し性および／またはフィルムの製造の容易性に悪影響を及ぼす。すなわち、グロスが高くなり及び／又はフィルム製造中のフィルムの引裂きが増加する。

【0033】本発明において、艶消し外層(A)が、熱可塑性ポリエステル以外の以下に示す4種のモノマー単位を有する共重縮合体から成る成分Iを含有することが好ましい。尚、成分Iは、欧州特許第0144878号公開公報に詳細が記載されており、参照によって本発明に引用する。

【0034】

【表2】成分I：

e) イソフタル酸単位65~95モル%

f) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の式(n は1~11の整数)で表される少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸単位0~30モル%

g) 芳香族ジカルボン酸の芳香族部分にスルホン酸アルカリ金属塩基を有するスルホモノマー単位5~15モル%

h) ポリエステルを形成するために必要な化学量論量の炭素数2から11の共重縮可能な脂肪族または脂環式グリコール単位(ただしe、f、gのモル比の合計は100%)

【0035】艶消し外層(A)中の成分Iの含有量は30重量%以下が好ましい。この場合、成分Iを形成しておき、それと他のポリマーとブレンドした混合物を押出すことによって艶消し外層(A)を形成してもよいし、混練りして押出す間にエステル交換反応を行い、共重縮合体を形成させた物を押出して艶消し外層(A)を形成してもよい。

【0036】本発明の目的を達成するため、上記混合物は、
40 個々の成分を機械的に混合することにより調整できる。すなわち、個々の成分は、例えばレンズ状やビーズ状のペレットの形態に圧縮成型され、各成分が攪拌機を使用して機械的に混合させられることにより、混合体を得る。もう一つの方法としては、個々の成分をそれぞれ別個の押出機により融解し、押出機の下流部分で混合させる方法がある。

【0037】本発明の混合体では、アロイ型の組成物であり、各成分に分離することはない。したがって、混合体の物性は単一であり、適切なパラメーターを使用して

評価することができる。

【0038】本発明において、艶消し外層(A)の表面粗度 R_a は、通常150~1000nm、好ましくは175~950nm、特に好ましくは200~900nmである。表面粗度 R_a が150nm未満の場合、フィルムの艶消し性に逆効果を及ぼす可能性があり、一方、表面粗度 R_a が1000nmを超える場合、フィルムの光学特性に悪影響を及ぼす可能性がある。また、艶消し外層(A)の摩擦係数は通常0.6未満、好ましくは0.5未満、特に好ましくは0.40未満である。

【0039】本発明において、艶消し外層(A)の表面ガス流量時間は、通常0~50秒、好ましくは0~45秒である。ガス流量時間が50秒を超えると、フィルムの艶消し性に逆効果を及ぼす可能性がある。

【0040】ベース層(B)中に含有される粒子は、再生品に由来する粒子のみであることが好ましい。

【0041】本発明のフィルムは、上記ベース層(B)、上記艶消し外層(A)及び他の外層(C)のABC型3層構造を有することが好ましい。

20 【0042】ベース層Bと外層との間には、必要であれば中間層を好ましくは1層設ける。中間層はベース層の説明において記載したポリマーから成り、ベース層と同じポリマーからなることが好ましい。中間層も、上記の添加剤を含有してもよい。中間層の厚さは、通常0.3 μ mを越え、好ましくは0.5~15 μ m、より好ましくは1.0~10 μ m、特に好ましくは1.0~5 μ mである。

30 【0043】外層A及びCの厚さは、通常0.1~5.0 μ m、好ましくは0.2~4.5 μ m、より好ましくは0.3~4.0 μ mである。外層A及びCの厚さは同一でも異なってもよい。

【0044】本発明のポリエステルフィルムの厚さは、広い範囲をとることができ、通常3~80 μ m、好ましくは4~50 μ m、より好ましくは5~30 μ mである。ベース層Bの厚さがフィルム全体の厚さの5~97%を占めることが好ましい。

【0045】次いで本発明のフィルムの製造方法について説明する。本発明のフィルムは、通常、フラットフィルダイを介して各層を共押出して積層体を得、1つ以上の冷却ロールを使用して積層シートを固化させ、二軸延伸し、熱固定することによって得られる。必要であれば、コロナ処理または火炎処理を施してもよい。

【0046】まず、個々の層のポリマー又はポリマー混合物を押出し機に供給し、共押出しする。なお粒子はすでにポリマー又はポリマー混合物中に混入してある。押出しを行う前に、熔融ポリマーから不純物などを濾過する。次いで、フラットフィルダイ(スロットダイ)を介して各層を共押出しし、1つ又は複数の引取りロールによって冷却してアモルファスシートを得る。

50 【0047】通常、二軸延伸は連続的に行われる。この

ため、初めに長手方向（機械方向）に延伸し、次いで横方向に延伸するのが好ましい。これにより分子鎖が配向する。通常、長手方向の延伸は、延伸比に対応する異なる回転速度を有するロールを使用して行われ、横手方向の延伸はテンターフレームを使用して行われる。フィルムの強度を増加させるために、横手方向の延伸を長手方向の延伸後に行うのが好ましい。

【0048】延伸時の温度は、所望とするフィルムの物性によって決定され、広い範囲で選択できる。通常、長手方向の延伸は80～130℃の温度で、横方向の延伸は90～150℃温度で行われる。長手方向の延伸比は、通常2.5:1～6:1、好ましくは3:1～5.5:1である。横方向の延伸比は、通常3.0:1～5.0:1、好ましくは3.5:1～4.5:1である。本発明のフィルムには、横方向延伸前に、さらに金属接着層、印刷インク層、帯電防止または加工特性を向上させる層等をインラインコーティングにより形成してもよい。

【0049】本発明のフィルムは、艶消し性が非常に高く（低いグロス）、且つ透明性も優れている。本発明のフィルムは好ましくは面配向度 Δp が0.170未満、より好ましくは0.168未満、特に好ましくは0.166未満とすることが好ましい。これにより、フィルムの厚さ方向の強度が高くなり、フィルムにシール性を付与した場合、シール強度が高くなり、耐引裂き強度が増大する。

【0050】面配向度 Δp は長手方向および横方向の延伸条件ならびに原料ポリマーのSV値に影響を受ける。フィルム加工におけるパラメーターとしては、長手方向および横方向延伸比（ λ_{MD} および λ_{TD} ）並びに延伸温度（ T_{MD} および T_{TD} ）、およびフィルムの延伸速度があり、特に長手方向のパラメーターが重要である。

【0051】例えば、延伸速度=340m/分、原材料のSV値が730、延伸条件が $\lambda_{MD}=4.8$ および $\lambda_{TD}=4.0$ 、 $T_{MD}=80\sim 118^\circ\text{C}$ 、 $T_{TD}=80\sim 125^\circ\text{C}$ において、面配向度 Δp が0.171である場合、長手方向延伸温度 T_{MD} を80～125℃に上げるか、横方向延伸温度 T_{TD} を80～135℃に上げるか、長手方向延伸比 λ_{MD} を4.3に減じるか、横方向延伸比 λ_{TD} を3.7に減じることにより、このましい範囲内の面配向

度を達成することが出来る。上記の延伸条件はN-TEP法として知られており、低延伸工程（LOE:Low Orientation Elongation）と高延伸工程（REP:Rapid Elongation Process）とが組合わされたものである。他の延伸法においては、延伸比が同じで、他のパラメーターが若干異なるだけである。なお、長手方向の延伸温度は延伸ロールの温度とし、横方向の延伸温度は赤外線測定により測定されたフィルムの温度とする。

【0052】続いてフィルムの熱固定が150～250℃の温度において0.1～10秒間行われる。フィルムは通常の方法で巻き取られる。

【0053】熱固定した2軸延伸ポリエステルフィルムの片面または両面にコロナまたは火炎処理を施してもよい。これらの処理は、フィルムの表面張力によって異なるが、通常、45mN/mの強度で行われる。

【0054】フィルムに他の所望の物性を付与するため、片面または両面に、公知のインラインコーティングにより塗布処理を施してもよい。塗布によって形成される層によって接着力を強めたり、帯電防止性や滑り性の改良したり、剥離性を持たせることが出来る。このような付加的な層は、横延伸を行う前に水分散剤を使用したインラインコーティングによって好適に形成される。

【0055】本発明のフィルムは、上述のように低いグロス及び高透明性を有するため優れた光学特性を有し、製造、加工、操作性に優れている。

【0056】本発明のフィルムは、その製造工程において発生する再生原料（再生品、スクラップ、端部）をフィルムの重量に対して好ましくは20～60重量%含有させることができる。再生原料の添加によって、本発明のフィルムの物性、特に外觀が大きく変化することはない。

【0057】本発明のフィルムは、その優れた光学特性、高速製造機械により製造可能である優れた加工特性を有する。その優れた特性故、可撓性包装材、ラベル、積層ポスター等に好適に使用される。

【0058】本発明のフィルムの特性を下記表3に纏めて示す。

【0059】

【表3】

	本発明の 範囲	好ましい 範囲	より好ま しい範囲	単位	測定方法
鏡消し外層 (A)					
グロス (60°)	<80	<70	<60		DIN67530
摩擦係数	<0.6	<0.5	<0.40		DIN53375
表面粗度 (R _a)	150-1000	175-950	200-900	nm	DIN 4768、 カットオフ 値=0.25mm
ガス流量	0-50	0-45		秒	実施例に記 載の方法
フィルム特性					
ヘーズ	<50	<45	<40	%	ASTM D 1003-52
面配向度	<0.170	<0.168	<0.165		実施例に記 載の方法

【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。本発明における各種の物性の測定方法を下記に示す。なお、DINはDeutsches Institut für Normung、ISOはInternational Organization for Standardization、ASTMはAmerican Society for Testing and Materialsをそれぞれ意味する。

【0061】(1) 標準粘度および固有粘度：ポリエステルの標準粘度SV (DCA) はジクロロ酢酸中でDIN 53726に従って測定した。ポリエステルの固有粘度IVは、標準粘度SV値を使用して以下の式より算出した。

【0062】

【数1】 $IV(DCA) = 6.907 \times 10^{-4} SV(DCA) + 0.063096$

【0063】(2) 摩擦係数：摩擦係数は、製造後14日後に、DIN53375に準じて測定した。

【0064】(3) 表面張力：表面張力は、“インク法”によりDIN53364に準じて測定した。

【0065】(4) ヘーズ：フィルムのヘーズは、ASTM-D 1003-52に準じて測定した。ヘルツヘーズは、ASTM-D 1003-52を基にして決定した。しかしながら、もっとも効果的な測定範囲を使用するために、4枚のフィルムを重ね、1°の隔壁スリットを4°のピンホールの代りに使用して測定を行った。

【0066】(5) グロス値：グロス値はDIN 67530に準じて測定した。反射率を、フィルム表面の光学的特性として測定した。ASTM-D 523-78及びISO 2813を基準とし、入射角を60°とし*50

*た。所定の入射角で試料の平坦な表面に光線を照射すると、反射および/または散乱が起こる。光電検知器に当たった光が電気的な比率変数として表示される。得られた無次元値は入射角と共に表示される。

【0067】(6) 表面ガス流量特性：試験法として、フィルム的一方の面とシリコンウェハの平滑シート間に空気流を供給する方法を使用した。空気を周囲から真空域に流通させる。この場合、フィルムとシリコンウェハシートとの境界面が流れ抵抗として作用する。

【0068】シリコンウェハシート上にフィルムの円形試験片を置き、シートの中央にレーザーに通じる開口を設ける。0.1ミリバール以下の低圧にレーザーを真空吸引する。空気流の供給によってレーザー内が56ミリバール昇圧されるのに要する時間を求める。試験条件を以下の表4に示す。

【0069】

【表4】

テスト面積：	45.1 cm ²
加重量：	1276 g
空気温度：	23℃
相対湿度：	50%
総ガス体積：	1.2 cm ³
圧力差：	56 mbar

【0070】(7) 表面配向度Δpの決定：表面配向度はAbbeの屈折計を使用して、以下の手順で屈折率を測定し、決定した。

【0071】まず試料の調製を行った。試料のサイズは、長さが60～100mm、幅が測定プリズムに対応して10mmであった。

【0072】nMD：長手方向の屈折率およびnα(=nz)の測定では、縦方向にフィルムを切取って試料とした。nTD：横方向の屈折率およびnα(=nz)の測定では、横方向にフィルムを切取って試料とした。試

料はフィルムのウェブの中央部分から採取した。温度23℃にて、Abbeの屈折計を使用して屈折率を測定した。

【0073】まず、ガラス棒を使用し、使用前に完全に洗浄したプリズムに、少量のジヨードメタン ($n=1.745$) 又はジヨードメタンプロモナフタリン混合物を塗布した。混合物の屈折率は1.685より大きい。横方向に切取った試料は、まず、プリズムの全ての表面が覆われる様にプリズムの上に配置した。拭取り紙を使用してフィルムを押付け、プリズム上に平らにしっかりと固定した。余剰の液体は吸引して除去した。フィルム上に少量のテスト試薬を滴下する。第2のプリズムを上に乗せ、確実に接する様に押付けた。明るさを明から暗に変化させた際、屈折率が1.68~1.62の範囲になるように調節した。明暗が明確でない場合は、明暗のそれぞれ一つの領域のみ可視にする様に色付けした。接眼レンズ中の2本の対角線の交点により明確な転移線がもたらされる。測定スケール上に示された値をテストレコードに記録し、長手方向の屈折率 n_{MD} とした。接眼レンズの可視領域が1.49~1.50になるまで測定を行った。

【0074】屈折率 $n\alpha$ または n_z (フィルムの厚さ方向の屈折率) は以下の方法で決定した。転移点の識別性を改良するため、ほんのわずかに可視化し、ポーラリティーを有するフィルムを接眼レンズの上に置き転移がはっきりとわかるまで n_{MD} の測定と同様に行った。明暗の変化がはっきりしない場合は、上述の様に色付けを行って測定した。同様に、接眼レンズ中の2本の対角線の交点により明確な転移線がもたらされ、測定スケール上に示された値をテストレコードに記録し、屈折率 $n\alpha$ とした。試料を裏返しにして同様の測定を行い、反対面の n_{MD} 及び $n\alpha$ を測定した。

【0075】それぞれの測定が終了した後、MD及び厚み方向にMD方向に切取られた試料を設置し、まず、A側面の n_{TD} 及び $n\alpha$ を同様の方法で測定した。次いで、試料切片を裏返しにして、B側面を測定し、A、B各面の測定値を平均し、屈折率とした。表面配向度は下記式で表される。優れた酸素ガスバリアー性を得るためには、 $N_z=1.495$ であることが好ましい。

【0076】

$$[\text{数}2] \Delta n = n_{MD} - n_{TD}$$

外層A:

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 40重量%
- ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (Sylsila 430、登録商標、フジ、日本、粒径 $d_{50}=3.4\mu\text{m}$ 、SPAN98=1.4) 60重量%
- 5重量%から成るマスターバッチ

ベース層(B):

- ・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 100重量%

外層(C):

* $\Delta p = (n_{MD} + n_{TD})/2 - n_z$
 $n_{av} = (n_{MD} + n_{TD} + n_z)/3$
 【0077】(8) メジアン粒径 d_{50} : メジアン粒径 d_{50} は Malvern Master Sizer を使用したレーザーによる一般的な方法で測定した (Hori ba LA 500 又は Sympathetic Helos 装置でも基本的に同一の測定である)。水を入れたセルにサンプルを入れ、試験装置にセットする。試験は自動的に行われ、粒径 d_{50} の数学的な計算も一緒に行われる。

【0078】粒径 d_{50} の値は、累積粒径分布曲線から決定する。図1に累積粒径分布曲線を示す。50%における d_{50} の値を求めた。

【0079】(9) SPAN98の測定: 粒径分布を示す SPAN98 は、上記のメジアン粒径 d_{50} の測定で使用する装置を使用して測定した。SPAN98 は以下の式で表される。

【0080】

$$[\text{数}3] \text{SPAN}98 = (d_{98} - d_{10}) / d_{50}$$

【0081】 d_{98} 及び d_{10} は、それぞれ、図1に示した累積粒径分布曲線の98%および10%における粒径である。図2に d_{98} 及び d_{10} の該当箇所を示す。

【0082】実施例1: ポリエチレンテレフタレートチップ (マンガンをエステル交換反応の触媒として使用し、エステル交換反応にて得た。マンガンの濃度: 100 ppm) を150℃で乾燥し、含有水分量を100 ppm未満にした後、ベース層B用の押し出し機に供給した。同様に、外層C (艶消し性の無い) 用の押し出し機にポリエチレンテレフタレート及びフィラーを供給した。

【0083】これとは別に、ポリエチレンテレフタレートチップ (マンガンをエステル交換反応の触媒として使用し、エステル交換反応にて得た。マンガンの濃度: 100 ppm) を150℃で乾燥し、含有水分量を100 ppm未満にした後、フィラーと共に艶消し外層(A) 用の押し出し機に供給した。

【0084】共押し出した後、長手方向、横方向の延伸を行い、厚さ12 μm のABC型3層透明積層フィルムを得た。各層の構成を以下に示す。

【0085】

40 【表5】

15

・ポリエチレンテレフタレート (SV=800)
 ポリエチレンテレフタレート97.75重量%と
 Sylonloc 44H (登録商標、合成シリカ
 Grace社製)1重量%とAerosil TT 600
 (登録商標、ヒュームドシリカ、Degussa社製)

1.25重量%とから成るマスターバッチ

【0086】フィルムの製造条件を以下に示す。

【0087】

【表6】

<押し出し>	温度	外層A:	270℃
		ベース層B:	290℃
		外層C:	270℃
	引取りロール温度:		30℃
	ダイ幅:		2.5mm
<長手方向延伸>	温度:		80~126℃
		長手方向延伸比:	4.0
<横方向延伸>	温度:		80~135℃
		横方向延伸比:	4.0
<熱固定>	温度:		230℃
		時間:	3秒

【0088】得られたフィルムはグロスが低く、ヘーズも低かった。また、フィルムの操作特性も、加工特性も優れていた。表9及び10にフィルムの構成および物性を纏めて示す。

*【0089】実施例2:艶消し外層(A)の厚さを1.5μmから2.0μmに、ベース層(B)の厚さを9μmから8.5μmに変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムの艶消し性はさらに改良されていた。

【0090】実施例3:艶消し外層(A)の厚さを1.5μmから2.5μmに、ベース層(B)の厚さを9μmから18.5μmに、外層(C)の厚さを1.5μmから2.0μmに変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作成した。得られたフィルムのグロスは低かった。フィルムの操作性が、さらに若干改良されていた。

【0091】実施例4:実施例3において、艶消し外層(A)の構成を以下のように変更した以外は実施例3と同様にしてフィルムを作成した。

【0092】

【表7】

*

外層A:

・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 20重量%
 ・成分I (イソフタル酸90モル%及び5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩10モル%から成る) 20重量%
 ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (Sylsilia 430、登録商標、フジ、日本、粒径 $d_{50}=3.4\mu\text{m}$ 、SPAN98=1.4) 5重量%から成るマスターバッチ 60重量%

【0093】艶消し外層(A)に成分Iを混合させることにより、フィルムの透明性がさらに改良された。

※と同一)。フィルムの艶消し性は顕著に劣っていた。

【0095】

【0094】比較例1:実施例1において、艶消し外層(A)の粒子系を以下に示すように変更した(従来技術※

【表8】

外層A:

・ポリエチレンテレフタレート (SV=800) 40重量%
 ・ポリエチレンテレフタレート95重量%とシリカ粒子 (粒径 $d_{50}=5.5\mu\text{m}$ 、SPAN98=1.7) 5重量%から成るマスターバッチ 60重量%

【0096】

★ ★【表9】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
フィルム厚さ (μm)	12	12	23	23	12
フィルム構成	ABC	ABC	ABC	ABC	ABC
各層の厚さ (μm)					
外層 (A)	1.5	2.0	2.5	2.5	1.5
ベース層 (B)	9.0	8.5	18.5	18.5	9.0
外層 (C)	1.5	1.5	2.0	2.0	1.5
粒子 ¹⁾					
外層 (A)	430	430	430	430	シリカ
ベース層 (B)	-	-	-	-	-
外層 (C)	44H	44H	44H	44H	44H
	TT 600	TT 600	TT 600	TT 600	TT 600
粒子のメジアン粒径 (μm)					
外層 (A)	3.4	3.4	3.4	3.4	5.5
ベース層 (B)	-	-	-	-	-
外層 (C)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
粒子濃度 (ppm)					
外層 (A)	30000	30000	30000	30000	30000
ベース層 (B)	-	-	-	-	-
外層 (C)	700	700	700	700	700
	750	750	750	750	750

1) 430: Sylysia 430、メジアン粒径=3.4 μm

44H: Sylobloc 44H、メジアン粒径=2.5 μm

TT 600: Aerosil TT 600、メジアン粒径=0.04 μm

シリカ: メジアン粒径=5.5 μm

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
摩擦係数 (C銅/C側)	0.40	0.40	0.41	0.40	0.45
表面粗度					
外層(A)側	230	250	250	250	210
外層(C)側	50	50	50	50	50
ガス流量					
外層(A)側	10	10	10	10	10
外層(C)側	130	130	130	130	130
面配向度	0.165	0.165	0.165	0.165	0.165
グロス					
外層(A)側	60	55	50	50	70
外層(C)側	140	142	140	140	140
ヘーズ	45	45	47	47	55
巻取り・操作特性 ¹⁾	○	○	○	○	○
加工特性 ²⁾	○	○	○	○	○

1)、2)

○：ロールや他の機械部分に付着することが無く、ブロッキングは生じず、巻取り、パッケージ加工においても問題無く、低コスト。

△：通常の製造コスト

×：ロールや他の機械部分に付着することが有り、ブロッキングが生じ、巻取り、パッケージ加工においても問題有りで、高コスト。

【0098】

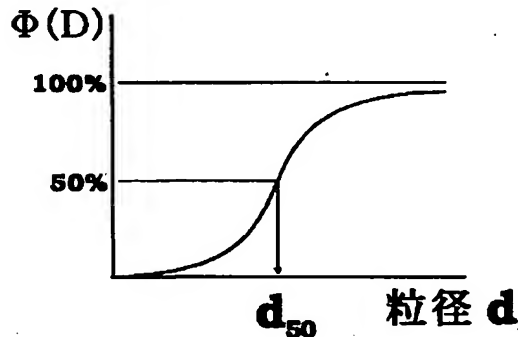
【発明の効果】本発明の二軸延伸共押出し艶消しポリエステルフィルムは、良好な艶消し性と共に良好な透明性を有し、製造が容易で、加工性にすぐれ、高速機械でも製造可能であり、製造工程にて生じるフィルム端部をフィルムの総重量の60重量%まで混入可能であるため、*

*その工業的価値は高い。

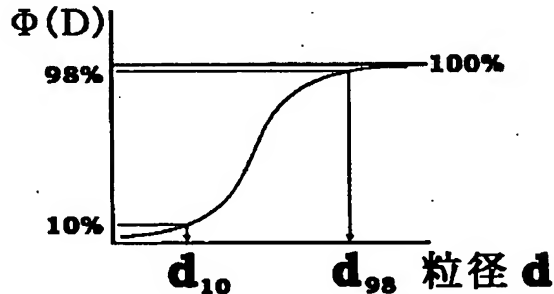
【図面の簡単な説明】

【図1】粒子の累積粒径分布曲線の d_{50} を示した図【図2】粒子の累積粒径分布曲線の d_{98} 及び d_{10} を示した図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
9:00		9:00	

Fターム(参考) 3E086 AA01 AB01 AC22 AC40 AD30
 BA04 BA15 BA33 BB22 DA02
 DA08
 4F100 AK41A AK41B AK41K AK42B
 AL05B BA02 BA25 CA19B
 DD07B DE01B DE01H EH202
 EJ383 GB15 JA20 JB16A
 JL01 JL16 JN01 JN26 JN26B
 YY00 YY00B
 4F210 AA24 AC04 AF15 AG01 AG03
 QC06 QG01 QG15 QG18
 4J002 BC033 BG043 BG053 CF061
 CF142 DA036 DD036 DE136
 DE146 DE236 DG046 DG056
 DI046 DJ016 DJ036 DJ046
 EG056 FA083 FA086 GG02
 GT00
 4J029 AA03 AB07 AC02 AE03 BA01
 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07
 BD04 CA02 CA03 CA04 CA05
 CA06 CB05 CD03 CH02 CH06
 DB02 HA01 HB01 JE16 KB02